

Bibliographic Information

Preparation of polyoxyalkylene polyols. Takeyasu, Hiromitsu; Saito, Joichi; Ozawa, Shigeyuki. (Asahi Glass Co Ltd, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1993), 7 pp. CODEN: JKXXAF JP 05025267 A2 19930202 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 91-202345 19910717. CAN 119:96505 AN 1993:496505 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 05025267	A2	19930202	JP 1991-202345	19910717
JP 3085740	B2	20000911		

Priority Application

JP 1991-202345	19910717
----------------	----------

Abstract

The title polymers are prepd. without the formation of polyethylene glycol as a byproduct by adding aq. KOH soln. to a polyoxypropylene triol to form an alcoholate, heating in vacuo to lower the water content to $\leq 0.025\%$, adding oxirane and methyloxirane (I), and polymg. Adding 7.5 g 48% aq. KOH soln. to 1000 g polyoxypropylene triol (mol. wt. 5000), heating at 120°/30 Torr to give water content 0.025%, adding 17.4 g I and 200 g oxirane, and heating 3 h at 120° gave a transparent polyol with primary OH content 85% and OH value 27.7.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-25267

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/32	N Q H	9167-4 J		
65/30	N Q G	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-202345	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月17日	(72) 発明者	武安 弘光 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	斎藤 譲一 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	小沢 茂幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル類の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 末端に水酸基を有するポリエーテル類にエチレンオキシドを反応させる。

【構成】 亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒を用いて得られた分子量5000のポリオキシプロピレントリオールに、水酸化カリウム水溶液を添加してアルコラート化した後、水分を0.025重量%まで除去し、プロピレンオキシドついでエチレンオキシドを添加し反応させる。1級水酸基割合85%、水酸基価27.7 mgKOH/gの透明なポリオールが得られる。

【効果】 副生ポリエチレングリコールの生成がない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1個の水酸基を有するイニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させて得られた水酸基を有するポリエーテル類をアルコール化した後、反応系中の水をポリエーテル類に対して0.04重量%以下になるまで除去し、ついで、炭素数3以上のモノエポキシドをアルコール化された水酸基1個あたり0.1~2個導入した後、更に、エチレンオキシドを導入し、その後、アルコールを分解して水酸基に変えることを特徴とする水酸基を有するポリエーテル類の製造方法。

【請求項2】少なくとも1個の水酸基を有するイニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させて得られた水酸基を有するポリエーテル類をアルコール化した後、反応系中の水をポリエーテル類に対して0.04重量%以下になるまで除去し、ついで、炭素数3以上のモノエポキシドとエチレンオキシドの混合物をアルコール化後のポリエーテル類に対し0.3~10重量%導入した後、更に、エチレンオキシドを導入し、その後、アルコールを分解して水酸基に変えることを特徴とする水酸基を有するポリエーテル類の製造方法。

【請求項3】炭素数3以上のモノエポキシドとエチレンオキシドの混合物の混合割合が、10/90~90/10重量比である、請求項2の製造方法。

【請求項4】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させてポリエーテル類を製造し、上記触媒の存在下にこのポリエーテル類をアルコール化する請求項1あるいは請求項2の製造方法。

【請求項5】エチレンオキシドを反応させた後、触媒成分とアルカリ金属成分とをポリエーテル類から除去する、請求項4の製造方法。

【請求項6】炭素数3以上のモノエポキシドが、炭素数3または4のアルキレンオキシドである、請求項1、請求項2、請求項3あるいは請求項4の製造方法。

【請求項7】アルキレンオキシドが、プロピレンオキシドである、請求項6の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエーテル類の製造方法に関するものであり、特にポリエーテルポリオール類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】イニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを開環反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールなどのポリエーテル類は、ポリウレタンなどの合成樹脂の原料、界面活性剤、潤滑剤、その他の用途に広く用いられている。イニシエータはA-(H)、(A：水酸基含有化合物の水酸基の水素原子を除

2

いた残基、n：1以上の整数）で表わされる水酸基含有化合物である。

【0003】イニシエータとしては、例えば1価アルコール、多価アルコール、1価フェノール、多価フェノールなどがある。また、ヒドロキシアルキルアミノ基を有する化合物（アルカノールアミン類やアミン類-アルキレンオキシド付加物など）もイニシエータとして用いられる。さらに上記イニシエータにモノエポキシドを反応させて得られるポリエーテル類もまたイニシエータとして用いられる。

【0004】ポリエーテル類は上記イニシエータにモノエポキシドを開環付加反応させて得られる下記のような化合物である。

$$A[-(R-O)_n-H]_m$$

R-O：モノエポキシドの開環した単位

m, n：1以上の整数

【0005】従来、ポリエーテル類を製造する方法として、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物に代表されるアルカリ触媒存在下にモノエポキシドを反応させる方法が広く用いられている。

【0006】アルカリ触媒を使用したポリエーテル類の製造法では不飽和モノエーテル（以下、これを不飽和モノオールという）が、生成しやすく、特に、ポリエーテル類の分子量が高くなるにつれて、この傾向は、顕著になるため、モノエポキシドとしてプロピレンオキシドを用いた場合、分子量6500以上のポリエーテル類の合成は事実上不可能であった。

【0007】一方、触媒として複合金属シアン化物錯体を用いてポリエーテル類を製造することは知られている（US 3278457, US 3278458, US 3278459）。この触媒は上記不飽和モノオールの生成が少なく、また極めて高分子量のポリエーテル類を製造することも可能である。

【0008】しかし、上記複合金属シアン化物錯体触媒を用い、イニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環反応して得られるポリエーテル類に引き続きエチレンオキシドを供給すると、エチレンオキシドの単独重合体であるポリエチレングリコールが生成し、ポリエーテル類末端水酸基へのエチレンオキシドの均一な付加はおきない。

【0009】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたポリエーテル末端にエチレンオキシドを均一に付加する方法としてはアルカリ金属化合物を用いる方法が知られている（US 4355188, US 4721818, 特公昭59-15336, 特開平2-276821）。すなわち、アルカリ金属化合物で処理し、アルコール化する方法である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】工業的な観点からは、アルコール化剤として、アルカリ金属水酸化物（特公昭59-15336）、アルカリ金属アルコール（特開平2-276821）が、もっとも有効と考えられる。

【0011】しかし、従来の方法でアルカリ金属水酸化物を用いるにあたっては、エチレンオキシドを反応させた後の製品の品質を考えると、次の問題点が存在していた。アルカリ金属の水酸化物を用いるとアルコラート化に際し、水が発生するが、水は沸点が100℃と高く、ポリエーテルとの親和性も高いためにポリエーテル類に対して0.01重量%以下になるまで除去することは、ほとんど不可能であり、また、この残留量も一定とはならない。

【0012】また、アルカリ金属アルコラートを用いた場合はアルコラート化に伴って水が発生することはないが、ポリエーテル自体の高い吸湿性のために空気中の水分を吸収する。

【0013】アルコラート化後のポリエーテル類に0.04重量%以上の水がポリエーテル類中に存在すると、この水は続くエチレンオキシドの供給の際にイニシエータとなってポリエチレングリコールを生じさせる。高分子量のポリエチレングリコールはポリエーテル類中に析出して白濁する。

【0014】ポリエチレングリコールの生成量の相違によってポリオール自身の曇点や濁り開始温度が大きく異なってくるばかりでなく、イソシアネートと反応させてウレタンを製造する場合、イソシアネートとの反応性や製造されたウレタンの性能に大きな影響を及ぼす。

【0015】ポリエチレングリコールを含有するポリオールを用いて製造された、エラストマー等においては、キュア性や機械物性がばらつき、また軟質フォームにおいては、通気性、反発弾性、湿熱永久歪がばらつく等の致命的な現象が生じる。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされた下記の発明である。

【0017】すなわち、少なくとも1個の水酸基を有するイニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させて得られた水酸基を有するポリエーテル類をアルコラート化した後、反応系中の水をポリエーテル類に対して0.04重量%以下になるまで除去し、ついで、炭素数3以上のモノエポキシドをアルコラート化された水酸基1個あたり0.1～2個導入した後、更に、エチレンオキシドを導入し、その後、アルコラートを分解して水酸基に変えることを特徴とする水酸基を有するポリエーテル類の製造方法である。

【0018】本発明はまた、少なくとも1個の水酸基を有するイニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させて得られた水酸基を有するポリエーテル類をアルコラート化した後、反応系中の水をポリエーテル類に対して0.04重量%以下になるまで除去し、ついで、炭素数3以上のモノエポキシドとエチレンオキシドの混合物をアルコラート化後のポリエーテル類に対し0.3～10重量%導入した後、更に、エチレンオキ

シドを導入し、その後、アルコラートを分解して水酸基に変えることを特徴とする水酸基を有するポリエーテル類の製造方法である。

【0019】本発明においてアルコラート化されるポリエーテル類の製造方法はいずれの方法であってもよく、たとえば、アルカリ触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリンなどを使用して製造することができる。特に複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造されたポリエーテル類が好ましい。

【0020】すなわち本発明は複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエータに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させてポリエーテル類を製造し、上記触媒の存在下にこのポリエーテル類をアルコラート化した後、反応系中の水をポリエーテル類に対して0.04重量%以下になるまで除去し、ついで、炭素数3以上のモノエポキシドあるいはそれとエチレンオキシドの混合物をアルコラート化された水酸基に導入した後、更に、エチレンオキシドを導入し、その後、アルコラートを分解して水酸基に変えることを特徴とする水酸基を有するポリエーテル類の製造方法である。

【0021】本発明における複合金属シアン化物錯体は、前記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。

【0022】



ただし、 M^1 はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)などであり、 M^2 はFe(I)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、xおよびyは金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属への配位数により変わる正の数である。

【0023】一般式(1)における M^1 はZn(II)が好ましく、 M^2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)などが好ましい。有機配位子としては、例えばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミドなどがある。

【0024】一般式(1)で表わされる複合金属シアン化物錯体は、金属塩 $M^1 X_a$ (M^1 、aは上述と同様、Xは M^1 と塩を形成するアニオン)とポリシアノメタレート(塩) $Z_x [M^2_x (CN)_y]_f$ (M^2 、x、yは上述と同様、Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、e、fはZ、 M^2 の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混合し、得られた複合金属シアン化物に有機配位子Rを接触させた後、余分な溶媒および有機配位子R

を除去することにより製造される。

【0025】ポリシアノメタレート（塩） $Z_n[M^2_2(CN)_4]_n$ は、Zには水素やアルカリ金属をはじめとする種々の金属を使用するが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、すなわちナトリウム塩とカリウム塩である。

【0026】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造するポリエーテル類は、通常、モノエポキシドとイニシエータとの混合物に触媒を存在させて反応させることにより製造される。また、反応系にモノエポキシドを徐々に加えながら反応を行うこともできる。反応は常温下でも起きるが、必要により、反応系を加熱あるいは冷却することもできる。触媒の使用量は特に限定されるものではないが、使用するイニシエータに対して1~5000ppm程度が適当であり、30~1000ppmがより好ましい。触媒の反応系への導入は、初めに一括して導入してもよいし、順次分割して導入してもよい。

【0027】本発明の方法におけるアルコラート化されるポリエーテル類としてはポリオキシアルキレンポリオールが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールは少なくとも2個の水酸基を有するイニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを順次開環付加反応させたものである。

【0028】イニシエータとしては特に2~8個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール、シュクロースなどの4価以上のアルコール、およびこれらのアルコールにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0029】また、ビスフェノールA、レゾール、ノボラックなどのフェノール性水酸基やメチロール基を有する化合物、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどの水酸基と他の活性水素を有する化合物、およびこれらにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0030】さらに、窒素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。その他、リン酸やその誘導体、その他のポリヒドロキシ化合物も使用できる。これらのポリヒドロキシ化合物は2種以上を併用することもできる。

【0031】本発明は、また、1価のイニシエータにモノ

エポキシドを開環反応せしめて製造されたポリエーテルモノオールも適用できる。1価のイニシエータとしては、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノールなどのモノオール、フェノール、アルキル置換フェノールなどのフェノール誘導体、およびこれらにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。さらに、窒素原子に結合した水素原子を1個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0032】本発明においてイニシエータに反応させる炭素数3以上のモノエポキシドは、特に炭素数3以上のアルキレンオキシドが好ましい。さらに好ましくは、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどの炭素数3~4のアルキレンオキシドが好ましく、最も好ましくはプロピレンオキシドである。

【0033】それら単独あるいはそれらの2種以上またはそれらとスチレンオキシド、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの他のモノエポキシドを併用して使用することができる。2種以上のアルキレンオキシドの使用あるいはアルキレンオキシドと他のモノエポキシドの使用の場合は、それらを混合して付加または順次付加し、ランダム重合鎖やブロック重合鎖を形成することができる。

【0034】本発明において、水酸基を有するポリエーテル類をアルコラート化する方法としては前記したようにアルカリ金属化合物が好ましい。具体的には水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムアルコラートやカリウムアルコラートなどのアルカリ金属アルコラートなどが使用できるがこれらに限定されない。

【0035】アルカリ金属水酸化物は単体であるいは水溶液として希釈してあるものも使用できる。アルカリ金属アルコラートも単体であるいはアルコール溶液等希釈してあるものが使用できる。

【0036】本発明においてはアルコラート化後に反応系中に存在する水分をポリエーテル類に対して、0.04重量%以下、好ましくは0.03重量%以下まで除去する。水分除去の方法はいずれの方法であってもよい。

【0037】水分除去後、炭素数3以上のモノエポキシドあるいはそれとエチレンオキシドの混合物をアルコラート化されたポリエーテル類に導入し、次いで、エチレンオキシドを反応させる。

【0038】炭素数3以上のモノエポキシドのみの場合はアルコラート化された水酸基1個あたり0.1~2個、好ましくは0.1~1個導入する。

【0039】炭素数3以上のモノエポキシドとエチレンオキシドの混合物を使用する場合はアルコラート化され

たポリエーテル類に対し0.3～10重量%導入する。

【0040】炭素数3以上のモノエポキシドとエチレンオキシドの混合物の混合割合は、10/90～90/10重量比が好ましく、特に、20/60～80/40重量比が好ましい。

【0041】ここでいう炭素数3以上のモノエポキシドは、前記載と同様である。モノエポキシドの使用量の範囲がこの範囲であれば、末端1級水酸基の割合の低下によるイソシアネートとの反応性の低下の問題がない。

【0042】本発明においてポリエーテル類をアルカリ金属化合物などで処理して水酸基をアルコール化した後、エチレンオキシドを導入、付加反応させる。エチレンオキシドの付加後、アルコールを分解して水酸基に変える。触媒成分やアルカリ金属成分などの不要物はエチレンオキシド反応後、濾過などで分離することができる。

【0043】複合金属シアン化物錯体触媒を使用してポリエーテル類を製造する場合は、水分除去後、酸や塩基などの中和剤、合成ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート、シリカ、ゼオライトなどの金属酸化物などの吸着剤、陰イオン交換樹脂や陽イオン交換樹脂などのイオン交換剤などで処理の後、濾過などで不要物をポリエーテル類から分離する。これによって、触媒残留物、アルカリ残留物をすべてポリエーテル類から除去することができる。

【0044】本発明において得られる水酸基を有するポリエーテル類の分子量は特に限定されるものではない。しかし、常温で液状である製品がその用途の面から好ましい。イニシエータ1モルに対するモノエポキシドの反応量は少なくとも約10モルが好ましく、少なくとも約50モルがより好ましい。さらに好ましくは、イニシエ*

*一タの水酸基当たり平均少なくとも約10分子、特に少なくとも約30分子反応させて得られるポリエーテル類が好ましい。

【0045】また水酸基価で表わせば、200以下、特に100以下が適当である。例えば、ポリウレタンの原料としては、水酸基価で表して約5～200、特に5～60の液状ポリエーテルポリオールが好ましい。他の用途、例えば作動油等の油の原料なども上記範囲のポリエーテルポリ（あるいはモノ）オールが好ましい。

【0046】本発明により得られる水酸基を有するポリエーテル類は、それ単独でまたは他のポリオール類と併用して用いられるポリウレタン原料用のポリオールとして最も有用である。また、本発明により得られるポリエーテル類は、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料や添加剤の用途にも用いられる。さらに、潤滑油、絶縁油、作動油、その他の油として、あるいはその原料として用いることができる。さらに、本発明により得られたポリエーテル類はアルキルエーテル化物やアシル化物などの他の化合物に変換して種々の用途に使用しうる。

【0047】

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0048】亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒を用いてプロピレンオキシドを約120℃で反応させて得られたポリオキシプロピレントリオール（ジオール）を表1に示す。これらはそれぞれ表1に示す分子量を有していた。

【0049】

【表1】

		分子量
ポリオールA	ポリオキシプロピレントリオール	5000
ポリオールB	ポリオキシプロピレントリオール	7000
ポリオールC	ポリオキシプロピレンジオール	3200

【0050】【実施例1】1000gのポリオールAに水酸化カリウム（48%水溶液）7.5gを添加し、120℃、30Torrで水分を0.025重量%にまで除去した後、プロピレンオキシド17.4g、ついでエチレンオキシド200gを添加し、120℃で3時間反応を行った。反応後、吸着剤（合成ケイ酸マグネシウム）処理、濾過を行い製品A-1を得た。

【0051】【比較例1】1000gのポリオールAに水酸化カリウム（48%水溶液）を7.5g添加し、実施例1と同条件で0.025重量%まで脱水反応を行い、直ちに、エチレンオキシドを200g加え、120℃で3時間反応を行った。実施例1と同様に反応後の処理を行い製品A-2

を得た。

【0052】【実施例2】1000gのポリオールBに水酸化カリウム（48%水溶液）を7.3g添加し、120℃、20Torrで水分を0.030重量%まで除去した後、プロピレンオキシドとエチレンオキシド（50/50重量%）の混合物25.0g、ついでエチレンオキシド150gを添加し、120℃で3時間反応を行った。反応後、吸着剤（合成ケイ酸マグネシウム）処理、濾過を行い製品B-1を得た。

【0053】【比較例2】1000gのポリオールBに水酸化カリウム（48%水溶液）7.3gを添加し、実施例2と同条件で0.030重量%まで脱水反応を行い、直ちに、エチレンオキシドを150g加え、120℃で3時間反応を行

った。実施例1と同様に反応後の処理を行い製品B-2を得た。

【0054】[実施例3] 1000gのポリオールCに水酸化ナトリウム(48%水溶液) 5.7gを添加し、120℃、30Torrで水分を0.020重量%まで除去した後、プロピレンオキシド16.3g、ついでエチレンオキシド250gを添加し、120℃で3時間反応を行った。反応後、吸着剤(合成ケイ酸マグネシウム)処理、濾過を行い製品C-1を得た。

【0055】[比較例3] 1000gのポリオールCに水酸化ナトリウム(48%水溶液) 5.7gを添加し、実施例3*

*と同条件で0.020重量%まで脱水反応を行い、直ちに、エチレンオキシドを250g加え、120℃で3時間反応を行った。実施例3と同様に反応後の処理を行い製品C-2を得た。

【0056】実施例1~3、比較例1~3で得られたポリオールの性状を表2に示す。なお、表2において、1級水酸基(%)とは、得られたポリオール中の全水酸基のうち、1級水酸基の占める割合を示す。

【0057】

【表2】

	製品	1級水酸基%	水酸基価 mgKOH/g	外観
実施例1	A-1	85.0	27.7	透明
比較例1	A-2	86.0	28.0	白濁あり
実施例2	B-1	85.0	20.6	透明
比較例2	B-2	87.0	20.9	一部白濁有
実施例3	C-1	89.0	27.6	透明
比較例3	C-2	90.0	28.0	一部白濁有

【0058】[処方例1~4] 製品A-1を72重量部(以下部とする)、ポリマポリオールA-1-P(製品A-1をベースとし、アクリロニトリル付加重合物20重量%含有する)28部、水3.2部、触媒(Dabco-33LV) 0.6部、シリコン整泡剤SRX-274C(東レシリコン製)1.0部及び架橋剤(水酸基価450のソルビトール-プロピレンオキシド付加物)3.2部からなるポリオールシステムと、イソシアネートとしてトリレンジイソシアネートT-80(日本ポリウレタン製)とポリフェニルポリメチ※30

※レンポリイソシアネートMR-200(日本ポリウレタン製)を重量比80/20でブレンドしたものをインデックス105で混合後、350mm×350mm×100mmの金型(型温60℃)に注入し室温で6分間キュアを行った。

【0059】製品B-1、A-2、B-2について同様に行った。処方例1~4の軟質フォームの評価を表3に示した。

【0060】

【表3】

	製品	フォームの外観	エアフロー cfm	見かけ 密度 コア kg/m ³	25%ILD kg/ 314cm ²	反発 弾性 コア %
処方例1	A-1	良好	2.5	50.2	25.5	70
処方例2	A-2	独泡が強く脱モールド時の変形あり	0.5	50.6	24.0	65
処方例3	B-1	良好	2.8	51.0	24.2	76
処方例4	B-2	独泡が強く脱モールド時の変形一部あり	0.7	51.2	23.1	68

【0061】[処方例5~6] 製品C-1を88.0部、1,4-ブタンジオール12.0部、水0.50部、触媒(Dabco-33LV) 1.30部、及び整泡剤SF-1306(信越化学製)1.20部と、変性イソシアネート(分子量1500のポリオキシプロピレンジオール変性4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソシアネート含量20重量%)を液温30℃

で、混合機(4000rpm)で攪拌混合後、アルミニウムモールド(250mm×250mm×12mm)、型温45℃に注入し、オープン(45℃)にて5分間キュアを行い、ついで脱型を行った。

【0062】製品C-2について同様に行った。処方例5~6のエラストマーの評価を表4に示した。

【0063】

【表4】

	製品	脱型性	密度 g/cm ³	引張 強度 kg/cm ²	引裂 強度 kg/cm ²
処方例5	C-1	良好	0.51	72	37
処方例6	C-2	ややキュア不足で一部 に脱型後変形生ずる	0.50	71	35

【0064】

【発明の効果】本発明により、ポリエチレングリコールが生成することなくポリエーテル類末端水酸基にエチレ

ンオキシドを導入することができ、エラストマーや軟質ポリウレタンフォームなどに適したポリエーテル類を製造することができる。